

## ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОСТРОВКОВЫМ СЕРЕБРОМ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА С АДсорБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ РОДАМИНА 6Ж

Тихомирова Н.С.\*, методист; Брюханов В.В.\*\*, директор;  
Слежкин В.А.\*, зам. декана ФФП; Васильева Л.А.\*, магистр

\*ФГБОУ ВПО ВПО «Калининградский государственный технический университет»;

\*\*Балтийский федеральный университет им. И.Канта, НОЦ «Лазерные нанотехнологии  
и информационная биофизика»

E-mail: bellaktriss@mail.ru, vslezhkin@mail.ru

г. Калининград, Российская Федерация

Изучено влияние островкового серебра, полученного на нанопористой поверхности кремнезема путем разложения нитрата серебра, на люминесценцию родамина 6Ж (Р6Ж). Получены спектры диффузного отражения поверхности силикагеля С-80, модифицированной островковым серебром в присутствии Р6Ж. Обнаружено тушение люминесценции молекул Р6Ж на модифицированной серебром поверхности кремнезема, которое подчиняется линейной зависимости Штерна-Фольмера. Вычислены константы тушения люминесценции молекул Р6Ж.

*Ключевые слова:* Островковое серебро, силикагель С-80, диффузное отражение, нитрат серебра, тушение люминесценции

### Введение

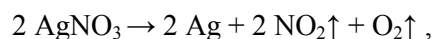
В последние годы большое внимание уделяется влиянию наночастиц серебра на органические объекты, эффективность которых определяется процессами переноса плазмонной энергии [1]. Благодаря своим оптическим свойствам и свойствам проводимости наночастицы широко применяются в оптоэлектронике и нанотехнологии, при создании микросхем и наносенсоров в целях ускорения процессов передачи отдельных импульсов и сигналов посредством плазмонной энергии. С другой стороны, в настоящее время нанопористые кремнеземы широко используются в промышленности, например, в качестве адсорбентов и катализаторов, а также в медицине и ветеринарии в качестве адсорбентов, в качестве носителя лекарственных и других биологически активных веществ. В связи с этим активно ведутся исследования по созданию и применению новых форм кремнезёмов, обладающих уникальными свойствами [2].

Цель настоящей работы - изучить влияние островкового серебра, полученного на нанопористой поверхности кремнезема путем разложения нитрата серебра, на люминесценцию родамина 6Ж (Р6Ж).

### Основная часть

Частицы кремнезема могут быть модифицированы в результате присоединения к ним различных атомов или групп атомов, способных изменить физические и химические свойства поверхности. Модифицирование кремнезема может проходить как по объему сорбента, так и только по поверхности [3]. В настоящей работе использовали силикагель марки С-80 с диаметром пор 40 нм и удельной площадью поверхности 80 м<sup>2</sup>/г. Модифицирование кремнезема островковым серебром проходило по поверхности. Навеску кремнезема 10 минут выдерживали в 5 мл водного раствора нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> при непрерывном перемешивании. Затем раствор сливали, образцы сушили при температуре 60 °С до сухого состояния и прокаливали в муфельной печи при температурах 300 или 400 °С в течение 15 мин, затем охлаждали.

При прокаливании кремнезема протекает процесс разложения нитрата серебра по реакции



что приводит к образованию на поверхности кремнезема островковой пленки серебра. На модифицированную таким образом поверхность осаждали краситель Р6Ж из водного раствора. Концентрация Р6Ж в порах кремнезема, определенная спектрофотометрическим методом, составляла  $2,26 \cdot 10^{-3}$  молекул/нм<sup>2</sup>. После насыщения поверхности кремнезема молекулами красителя, образцы сушили в печи в течение 1 ч при температуре 60 °С.

На рис. 1 и 2 представлены спектры диффузного отражения прокаленного силикагеля с нитратом серебра относительно эталона, рассчитанные как функция Гуревича-Кубелки-Мунка  $f(R)$ :

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

где  $R$ - относительное диффузное отражение образца, отнесенное к стандарту  $\text{BaSO}_4$ ,  $k$  - коэффициент поглощения образца,  $s$ - коэффициент рассеяния образца.

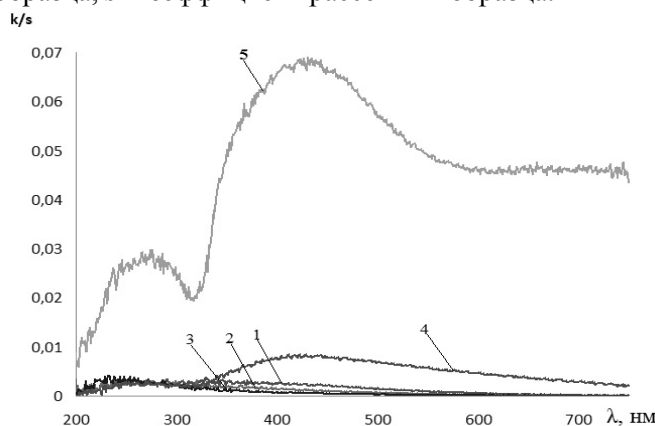


Рис. 1. Спектры диффузного отражения поверхности силикагеля С-80, модифицированной островковым серебром без красителя. Концентрации раствора  $\text{AgNO}_3$  для обработки поверхности, моль/л: 1 – исходное состояние, 2 -  $10^{-5}$ ; 3 -  $10^{-4}$ ; 4 -  $10^{-3}$ ; 5 -  $10^{-2}$ .  
Температура прокаливания силикагеля  $400^\circ\text{C}$ .

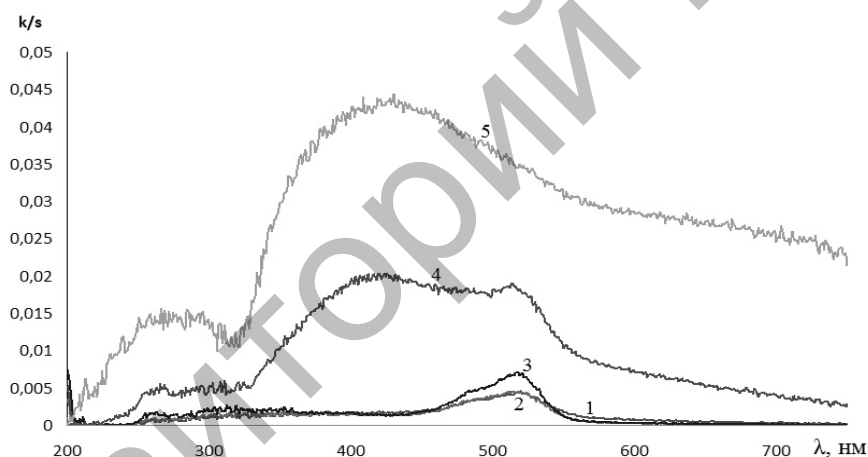


Рис. 2. Спектры диффузного отражения поверхности силикагеля С-80, модифицированной островковым серебром без красителя. Концентрации раствора  $\text{AgNO}_3$  для обработки поверхности, моль/л: 1 – исходное состояние, 2 -  $10^{-5}$ ; 3 -  $10^{-4}$ ; 4 -  $10^{-3}$ ; 5 -  $10^{-2}$ .  
Температура прокаливания силикагеля  $300^\circ\text{C}$ .

В результате прокаливания силикагеля, пропитанного раствором  $\text{AgNO}_3$ , при концентрациях  $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  моль/л и температурах  $300$  и  $400^\circ\text{C}$  на его поверхности образуется островковая пленка серебра с максимумом в области  $\lambda = 420\text{--}430$  нм, что соответствует спектрам плазмонного поглощения наночастиц  $\text{Ag}$  [4]. При концентрациях  $\text{AgNO}_3$   $10^{-5}$  и  $10^{-4}$  моль/л на поверхности силикагеля образуются, видимо, наночастицы серебра большего размера, чем при концентрациях  $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  моль/л, об этом свидетельствует положение максимума, приходящегося на длину примерно  $525$  нм..

На рис. 3 и 4 представлены спектры диффузного отражения родамина 6Ж на посеребренной поверхности силикагеля, рассчитанные как функция Гуревича- Кубелки- Мунка  $f(R)$ . Можно сделать вывод, что молекулы Р6Ж адсорбируются на наночастицах серебра в порах силикагеля и образуют комплексы.

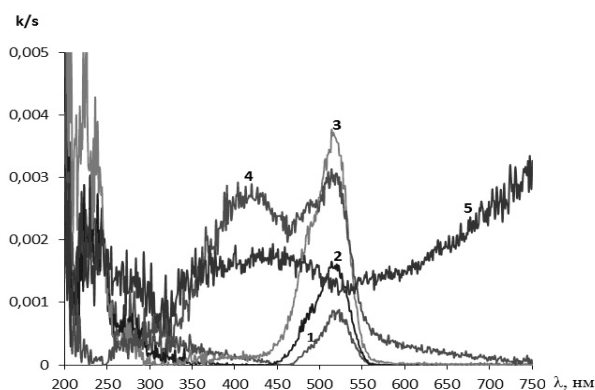


Рис.3. Спектры диффузного отражения поверхности силикагеля С-80, модифицированной островковым серебром, с родиамином 6Ж ( $C_{P6Ж} = 2,26 \cdot 10^{-3}$  молекул/нм<sup>2</sup>). Концентрации раствора  $AgNO_3$  для обработки поверхности, моль/л: 1 – исходное состояние, 2 -  $10^{-5}$ ; 3 -  $10^{-4}$ ; 4 -  $10^{-3}$ ; 5 -  $10^{-2}$ . Температура прокаливания силикагеля 300 °С.

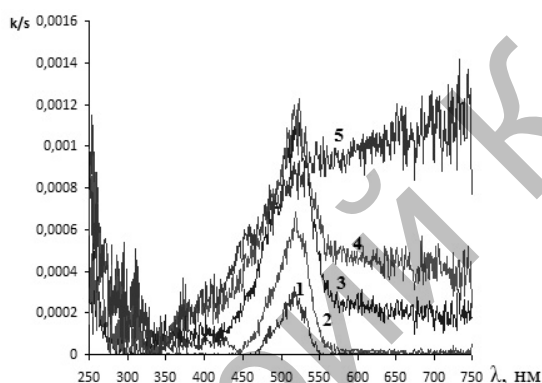
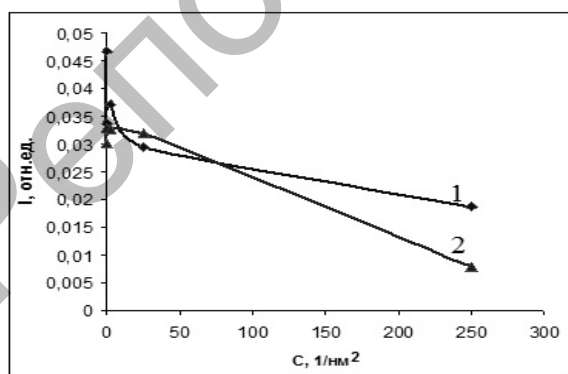
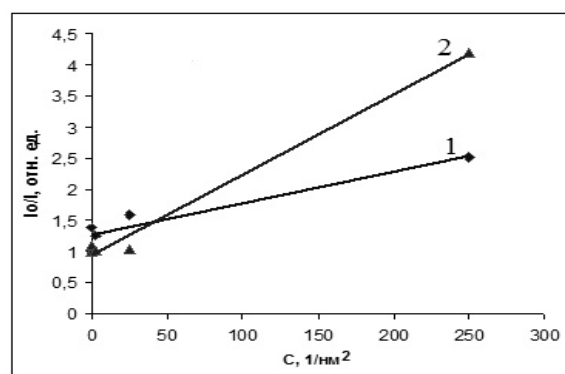


Рис. 4. Спектры диффузного отражения модифицированной островковым серебром поверхности силикагеля С-80 с родиамином 6Ж ( $C_{P6Ж} = 2,26 \cdot 10^{-3}$  молекул/нм<sup>2</sup>). Концентрации раствора  $AgNO_3$  для обработки поверхности, моль/л: 1 – исходное состояние, 2 -  $10^{-5}$ ; 3 -  $10^{-4}$ ; 4 -  $10^{-3}$ ; 5 -  $10^{-2}$ . Температура прокаливания силикагеля, обработанного раствором  $AgNO_3$ , 400 °С.

Как видно из рис. 5, наблюдается тушение люминесценции молекул родиамина 6Ж на модифицированной серебром поверхности кремнезема, которое подчиняется линейной зависимости Штерна-Фольмера [5]. Константы тушения люминесценции родиамина 6Ж  $k_{S-F}$  при температуре прокаливания 300 °С равны  $4,98 \cdot 10^{-3}$  нм<sup>2</sup>, а при 400 °С  $12,98 \cdot 10^{-3}$  нм<sup>2</sup>.



а)



б)

Рис. 5. а) Зависимость интенсивности люминесценции молекул родиамина 6Ж в максимуме флуоресценции от концентрации ионов серебра в порах кремнезема при температурах прокаливания 300 (1) и 400 °С (2). б) Зависимость Штерна – Фольмера как функция концентрации ионов серебра в порах кремнезема при температурах прокаливания 300 (1) и 400 °С (2).

На рис. 6 представлены сканы поверхности кремнезема, модифицированной островковым серебром, полученные с помощью люминесцентного микроскопа OLIMPUS при 100-кратном увеличении в видимом диапазоне излучения. Как видно из рисунка, при обработке кремнезема раствором  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л поверхность приобретает красный цвет, что соответствует плазмонному поглощению наночастицами серебра в синей области видимого диапазона.

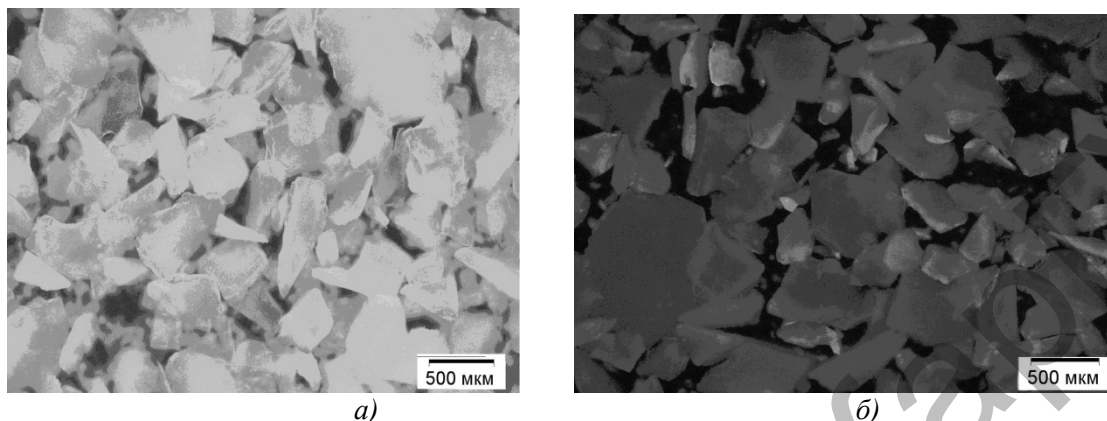


Рис.6. Сканы поверхности кремнезема после обработки раствором  $\text{AgNO}_3$  и прокаливания при температуре  $400^\circ\text{C}$ ; концентрации раствора  $\text{AgNO}_3$   $10^{-3}$  (а) и  $10^{-2}$  моль/л (б).

Таким образом, модифицированные островковым серебром поверхности силикагеля можно использовать в качестве сенсорных датчиков для исследования биологических объектов люминесцентным сенсором.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.809.2014/К.

#### Литература:

1. Aslan K., McDonald K., Previte Michael J.R., Zhang Y., Geddes C.D. // Chem. Phys. Lett. 464 (2008) 216–219.
2. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В., Невар Е.А.// ЖПС, 75 (2008), 111-120.
3. Нестеренко П.Н., Нестеренко Е. П., Иванов А. В.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия.2001.Т.42.№2,106-108.
4. Тихомирова Н.С., Брюханов В.В., Слежкин В.А.. Тушение быстрой флуоресценции молекул родамина б Ж внешними тяжелыми атомами в присутствии наночастиц серебра на границе пористый силикагель-жидкость / Н.С. Тихомирова, В.В. Брюханов, В.А. Слежкин // Материалы XIX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» / ФТФ ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар, 2013. - С. 66-69.
5. Брюханов В.В. Тушение флуоресценции молекул родамина бЖ наночастицами серебра / В.В. Брюханов, Н.С. Тихомирова, В.А. Слежкин // Инновации в науке, образовании и бизнесе - 2012: X Юбилейная Международная научная конференции (17-19 окт.): труды в 3 ч./КГТУ.- Калининград, ч. 1-2012. С. 259-262.

## ТЕМІР ҚҰРАМДЫ ЖӘНЕ ШЛАМ КЕНДЕРІН ФЛОТОРЕАГЕНТТЕР ҚОСПАСЫМЕН ФЛОТАЦИЯЛЫҚ БАЙЫТУДЫҢ РЕЖИМІН ҚҰРУ

Трохимчук А., профессор, х.ғ.д., и.ғ.д.;

Амерханова Ш.К., д.х.н., профессор; Шляпов Р.М., к.х.н, доцент; Құрбаналиев Н.М., магистрант  
Академик Е.А.Бөкетов Қарағанды мемлекеттік университеті  
Қарағанды қ., Қазақстан Республикасы

Қазіргі уақытта кендердің флотациясына қолданылатын флотациялық реагенттердің ассортименті сан түрлі. Олардың арасында органикалық және бейорганикалық қосылыстар, табиғи өнімдер мен синтетикалық қосылыстар, суда жақсы еритін және ерімейтін қосылыстар кездеседі.

Байытудың ешқандай әдісі флотациямен универсалды және дамыған байыту әдісі ретінде бәсекелесе алмайды. Қазіргі уақытта флотацияланатын минералдардың тізіміне минералды шикізаттың өңделуіндегі алынатын барлық минералдар кіреді.

Қазіргі уақытта, флотация полиметалл кендерін байытудың анықтаушы және негізгі процесі болып табылады. Әрекет ететін фабрикаларда флотациялық процесті оптимизациялау мен дамыту - шикізатты комплексті қолдану мен металды алуды жоғарылатудың негізгі резерві.